

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109363

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. ^o	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
C 0 8 L 67/02	L N Z			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-257431	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月15日	(72) 発明者	久世 勝朗 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72) 発明者	永野 照 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72) 発明者	太田 三郎 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(74) 代理人	弁理士 岸本 瑛之助 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ラミネート用ポリエステル系フィルム、ラミネート金属板及び金属容器

(57) 【要約】

【目的】 耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、製缶の生産性が良好である金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器を提供する。

【構成】 金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなる。ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であり、フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下である。および、金属板の少なくとも片面に、前記フィルムがラミネートされたラミネート金属板。並びに、前記ラミネート金属板を成形してなる金属容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなることを特徴とする、金属ラミネート用ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であることを特徴とする、請求項1記載のポリエステル系フィルム。

【請求項3】 フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であることを特徴とする、請求項2記載のポリエステル系フィルム。

【請求項4】 金属板の少なくとも片面に、請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステル系フィルムがラミネートされたラミネート金属板。

【請求項5】 請求項4記載のラミネート金属板を成形してなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、清涼飲料、ビール、缶詰等の主として食料品容器用の金属材料に使用される金属ラミネート用ポリエステル系フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器に関するものである。さらに詳しくは、製缶工程でのフィルムの耐スクラッチ性が優れており製缶の生産性が良好で、かつレトルト処理等食品充填後の加熱処理によるフィルムからのオリゴマーの溶出量が抑制された金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属缶の内面および外面の腐食防止には一般的には塗料が塗布され、その塗料としては熱硬化樹脂が使用されている。

【0003】また腐食防止のために熱可塑性樹脂を用いる方法がある。例えばポリオレフィンフィルムを加熱したティンフリースチールにラミネートしたり、あるいはポリプロピレン樹脂をラミネートすることが試みられている。また、さらに耐熱性の良好なポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、該ラミネート金属板を用いて金属缶を成形することが検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、熱硬化性樹脂塗料を塗装する方法は、該塗料の多くは溶剤型であり塗膜の形成には150～250℃の高温での数分という長時間加熱が必要であり、かつ焼き付け時に多量の有機溶剤が飛散するので、工程の簡素化や公害防止等の改良が囑望されている。また、上記のような条件で塗布しても少量の有機溶剤が塗膜中に残存し、食料品を充填

した場合に有機溶剤が食料品中に移行し食料品の味や臭いに悪影響を及ぼす。また、塗料中に含まれる添加剤や架橋反応の不完全さに起因する低分子量物質が食料品中に移行し残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。

【0005】一方、熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法では、上記課題のうち工程の簡素化や公害防止等の課題は解決される。しかしながら、熱可塑性樹脂フィルムとして、例えばポリエチレンやポリプロピレン系のオレフィン樹脂フィルムを用いた場合は、フィルムの耐熱性が低くレトルト処理で白色化し剥離することがある。また、オレフィン樹脂フィルムは柔らかいため耐スクラッチ性が劣るといって問題を有している。フィルムの耐スクラッチ性が劣ると、例えば製缶工程でラミネート金属板の毎葉を移送する時や巻締め加工等の加工工程でフィルム表面にスクラッチ傷が発生し、商品価値が落ちるといって問題がある。さらに、上記熱硬化性樹脂塗料における残留溶剤の食料品中への移行という問題点は解決されるが、オレフィン樹脂フィルムでは、成膜時に発生した低分子量物質や熱安定剤等の添加剤が食料品中へ移行することによって食料品の味や臭いに悪影響を及ぼすという問題がある。また、オレフィン樹脂フィルムは耐フレーバー性に劣り、食料品中の香気成分が吸着するという問題がある。

【0006】また、熱可塑性樹脂フィルムとしてポリエステル系フィルムを用いた場合は、ポリオレフィン樹脂フィルムの上記問題点が改良され、これまでのところ最も好ましい方法である。すなわち、ポリエステル系フィルムは、オレフィン樹脂フィルムに比べ耐スクラッチ性が良好である。さらに、耐熱性が優れているため熱安定剤等の添加剤が不要であり、かつ、耐熱性が良好であり低分子量物質の生成も少なく、ポリオレフィン樹脂フィルムに比べ添加剤や低分子量物質の移行による食料品の味や臭いの問題は大幅に改良される。しかしながら、通常のポリエステルフィルムでは耐スクラッチ性のレベルが尚充分でなく、その改良が囑望されていた。このため、ポリエステルフィルムの耐スクラッチ性を改良する方法として、ポリエステルフィルムの表面に潤滑性や耐スクラッチ性に優れた有機被膜をコーティング法で形成するコーティング被膜法が提案されている。確かに、該コーティング被膜法で耐スクラッチ性は改良されるが、コーティング過程で有機溶剤を使用する必要があり、その溶剤の極く一部が被膜層に残存し、食料品を充填した場合に該有機溶剤が食品の味や臭いに悪影響を及ぼすという問題がある。また、有機被膜層から低分子量物質が溶出し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼすという問題もある。

【0007】本発明の目的は、上記従来技術の諸問題を解決し、耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、製缶の生産性が良好である金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミ

ネット金属板を缶状に成形してなる金属容器を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明のラミネート金属板は、金属板の少なくとも片面に、前記ポリエステル系フィルムがラミネートされたものである。さらに、本発明の金属容器は、前記ラミネート金属板を成形してなるものである。

【0010】以下、本発明について詳しく説明する。

【0011】本発明で用いられるポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であることが好ましい。エチレンテレフタレート単位が70モル%未満では、耐熱性が低下し、例えば金属缶材にラミネートする場合の加工時にフィルムが伸びたり、熱収縮による幅縮小、皺の発生等が起るため、ラミネート条件のマイルド化が必要となり加工の生産性が低下したり、ポリエステルの原料費が高くなり経済的に不利になる等の問題が起り好ましくない。

【0012】テレフタル酸以外の共重合に用いられるジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニールジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これら共重合成分の中で、耐フレーバー性の低下が少ない点より、イソフタル酸やナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の使用が好ましい。

【0013】エチレングリコール以外の共重合に用いられるグリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノール誘導体のエチレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール類等が例示できる。

【0014】本発明において、ポリエステルは、極限粘度が0.5以上のものであることが好ましい。

【0015】本発明で用いられるポリエステルには非相溶の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、全芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0016】本発明において、上記熱可塑性樹脂のポリエステルへの添加量は0.3～10重量%であるが、0.5～5重量%が好ましい。0.3重量%未満では、高温でのフィルムと金属との滑り性の向上効果が小さく、耐スクラッチ性の改良効果が発現しない。逆に5重量%を超えると、高温でのフィルムと金属との滑り性の向上効果が飽和し、かつ、フィルムの製膜性が低下する。熱可塑性樹脂のポリエステルへの添加量を0.3～10重量%とすることにより、80℃でのフィルムと金属との動摩擦係数が0.45以下となり、耐スクラッチ性が実用レベルとなる。

【0017】上記熱可塑性樹脂のポリエステルフィルムへの添加は、ポリエステルの製造工程で行ってもよいし、ポリエステル樹脂と上記熱可塑性樹脂とを熔融混練法で行なってもよい。また、ポリエステルフィルムの製造時に、高濃度の上記熱可塑性樹脂を含むマスターバッチを添加することにより行ってもよい。このような方法により、本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムを得ることができる。

【0018】また、本発明のポリエステル系フィルムにおいては、上記熱可塑性樹脂と、無機微粒子や架橋高分子粒子とを併用することも好ましい。この場合、無機微粒子や架橋高分子粒子の添加量は、一般に0.05～2重量%である。

【0019】また、ポリエステルには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤等を配合することもできる。

【0020】本発明のポリエステル系フィルムは、フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であることが好ましい。この含有量は、0.6重量%以下がより好ましく、0.5重量%以下が特に好ましい。エチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%を超えると、レトルト処理等の食料品充填後の加熱処理によりフィルムからオリゴマーの溶出が多くなり、缶内面ラミネートフィルムの場合は、食料品にオリゴマーが移行し食品の味に対して悪影響を及ぼすので好ましくない。また、缶外面ラミネートフィルムの場合は、フィルム表面にオリゴマーが析出し外観の美観が損われるので好ましくない。ここでいうオリゴマーとは、エチレンテレフタレート環状三量体を主成分とするものである。

【0021】本発明において、ポリエステルは公知の方法により製造することができる。すなわち、エステル交換法、直接重合法、あるいは分子量を高めるために固相重合法等により製造することができる。これらのうち、固相重合法が、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を低くする意味で好ましい方法である。

【0022】本発明において、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を0.7重量%以下にする方法は特

に制限はなく、製膜後のフィルムから水や有機溶剤でエチレンテレフタレート環状三量体を抽出除去することで達成してもよいし、エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを原料を用いることにより達成してもよい。後者の方法を採用するのが経済的であり推奨される。エチレンテレフタレート環状三量体の少ないポリエステル原料を製造する方法も何ら制限はなく、減圧加熱処理法、固相重合法、水や有機溶剤による抽出法およびこれらの方法を組合せた方法等を挙げることができる。特に固相重合法でエチレンテレフタレート環状三量体量を低減させた後、水抽出により更に該環状三量体量低減させる方法は、原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量が少なく、かつ、製膜工程でのエチレンテレフタレート環状三量体の生成量が抑えられるので最も好ましい方法である。

【0023】本発明のポリエステルフィルムは未延伸フィルムであっても、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムの場合は1軸延伸および2軸延伸のいずれでもよいが、等方性より2軸延伸フィルムが特に好ましい。該フィルムの製造法も何ら制限を受けない。例えば、延伸フィルムの場合は、Tダイ法、チューブラー法のいずれの方法も適用できる。また、該ポリエステルフィルムは単層であっても、複層であってもよい。

【0024】上記ポリエステル系フィルムを、金属板の片面あるいは両面にラミネートすることにより、本発明のラミネート金属板を得ることができる。上記ポリエステルフィルムの金属板へのラミネート法は特に限定はなく、例えばドライラミネート法やサーマルラミネート法等を採用することができる。接着剤層の具体例としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステルポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂等、あるいはこれらの各種変性樹脂を挙げることができる。ポリエステルフィルムの上層に低融点のポリエステル樹脂層を積層した多層フィルムを共押出し法で製造し、金属板の通電加熱によりサーマルラミネートする方法が推奨される。また、ポリエステルフィルムに接着剤層を積層した後、金属板とラミネートする方法では、部分硬化状態で接着剤層フィルム上に形成しておき、金属板にラミネートした状態で完全に硬化させるようにする方法が推奨される。硬化方法としては熱、光および電子線等による方法が推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時に両面ラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

【0025】上記ラミネート金属板を成形することにより、本発明の金属容器を得ることができる。ラミネート金属板の金属容器への成形法も何ら制限を受けないが、天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆるピース缶として用いるのが特に推奨される。

【0026】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説

明する。

【0027】実施例で用いた測定方法は次の通りである。

【0028】(1) 高温摩擦係数

50mm×70mmの接触面積を有する重量1.5kgの滑走子にフィルムサンプルをセットし、80℃のティンフリースチル板を速度250mm/分で滑走した時の動摩擦係数を測定した。

【0029】(2) 耐スクラッチ性

10 東洋精機(株)製の染色堅牢度摩擦試験機にて、フィルムサンプルをセットした荷重400gの摩擦子を、80℃のティンフリースチル板を100mmの往復距離で30往復/分の条件で1分間摩擦処理した後のフィルム表面の傷を肉眼観察で評価した。

○：傷がほとんど認められない。

△：部分的に傷が認められる。

×：全面に傷が認められる。

△以上は実用性がある。

【0030】(3) ポリエステルフィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の定量法

ポリエステルフィルムをヘキサフルオロアルコール/クロロホルム=2/3(V/V)に溶解し、メタノールでポリエステルを沈殿させ、沈殿物を分別する。母液を蒸発乾固し、該蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解する。該溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、エチレンテレフタレート環状三量体量を定量した。

【0031】

(4) 金属板ラミネートフィルムのオリゴマー溶出量

30 10cm角の金属板ラミネートフィルムを500ccの蒸留水とともに、120℃で30分間オートクレーブ処理する。処理後の金属板ラミネートフィルムを風乾し、フィルム表面の状態をルーペで観察しオリゴマー溶出の有無を判定した。

【0032】[実施例1] 平均粒径1.5μmの凝集タイプのシリカ0.1重量%と、ポリスチレン樹脂1重量%とを含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度が0.70で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.33重量%のポリエチレンテレフタレート97重量部と、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルブロック共重合体3重量部との混合物を、Tダイ法で溶融押出し無定形シートとした後、縦方向に90℃で3.5倍、横方向に3.5倍延伸し、200℃で熱固定をし、厚さ12μmのフィルムを得た。該ポリエステルフィルムの片面に接着剤(東洋インク社製のポリウレタン系接着剤「アドコート」および硬化剤の混合物)を固形分換算で4g/m²コーティングし、乾燥し40℃で2時間エージングして、ラミネート用フィルムを得た。

【0033】得られたラミネート用フィルムを脱脂処理した冷延伸銅板の両面にサーマルラミネート法によって

ラミネートし、両面ラミネート銅板を得た。

【0034】得られたラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0035】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が良好で耐スクラッチ性が優れており、かつ、オリゴマーの溶出量も少なく、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート銅板として高品質であった。

【0036】本実施例で得たフィルムを缶胴内面および底蓋の内面および外面用として用い、3ピース缶として製缶したところ、製缶過程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入ることなく高速度で製缶できた。さらに、該成形缶にコーヒーを充填しレトルト処理をしたが、フィルムからのオリゴマーや有機溶剤のコーヒー中への移行がなく味覚の変化が無く商品価値の高いものであった。また、レトルト処理をしても底蓋外面にオリゴマーの析出は認められなかった。

【0037】【比較例1】実施例1においてポリスチレン樹脂を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート銅板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0038】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が悪く、耐スクラッチ性に劣るものであり、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート銅板として低品質であった。

【0039】本比較例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶したが、製缶過程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り商品価値の低いものしか得られなかった。

【0040】【比較例2】実施例1においてポリスチレン樹脂の添加量を15重量%とした以外は、実施例1と同様の方法で製膜したが、製膜時のフィルムの破断が多く実用上問題があった。

【0041】【比較例3】平均粒径1.5 μ mの凝集タイプのシリカ0.1重量%を含み、熔融重合法で製造した極限粘度が0.65で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が1.0重量%のポリエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート銅板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0042】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が悪く、耐スクラッチ性に劣り、かつ、オリゴマー含有量が高くオリゴマー溶出量が多く、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート銅板として低品質であった。

【0043】本比較例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填し

たが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつ、レトルト処理により底蓋外面にオリゴマー析出があり、商品価値の低いものであった。

【0044】【実施例2】無機粒子として平均粒径1.5 μ mの凝集タイプのシリカ0.3重量%と、低密度ポリエチレン1.0重量%とを含むポリエチレンエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート銅板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0045】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が良好で耐スクラッチ性も優れており、かつ、オリゴマー溶出量も少なく金属ラミネート用フィルムとして高品質であった。

【0046】本実施例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、実施例1と同様に商品価値の高いものであった。

【0047】【比較例4】平均粒径1.5 μ mの凝集タイプのシリカに替えて低密度ポリエチレン0.2重量%を用いた以外は、比較例3と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート銅板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0048】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、比較例3のフィルムと同様に低品質のものであった。

【0049】また、3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、比較例3と同様に商品価値の低いものであった。

【0050】【実施例3】平均粒径2.4 μ mの凝集タイプのシリカ0.25重量%と、6ナイロン1.5重量%とを含み、固相重合法で製造した極限粘度が0.75で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.4重量%のポリエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート銅板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート銅板の特性を表1に示す。

【0051】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート銅板は、実施例1と同様に高品質なものであった。また、3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、実施例1と同様に商品価値の高いものであった。

【0052】

【発明の効果】本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、上述したように、高温でのフィルムと金属との滑り性に優れており、製缶工程でのフィルム表面の耐スクラッチ性が良好で高速度で製缶ができ、かつ、レトルト処理等食品充填後の加熱処理においても、ラミネート用フィルムからのオリゴマーの溶出が抑制されているので、オリゴマーの食品中への移行や、フィルム表面

へのオリゴマーの析出による表面外観の低下が起らない。従って、本発明のフィルムは、金属板のラミネート用フィルムとして極めて有用である。

*【0053】

【表1】

*

	フ イ ル ム 特 性			ラミネート鋼板特性
	高温摩擦係数	耐スクラッチ性	エチレンテレフタレート環状三量体含有量(重量%)	オリゴマー溶出
実施例1	0.31	○	0.41	無
実施例2	0.28	○	0.39	無
実施例3	0.32	○	0.52	無
比較例1	0.65	×	0.40	無
比較例3	0.65	×	1.0	有
比較例4	0.62	×	1.0	有

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】上記ラミネート金属板を成形することにより、本発明の金属容器を得ることができる。ラミネート金属板の金属容器への成形法も何ら制限を受けないが、天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶として用いるのが特に推奨される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】(1) 高温摩擦係数

50mm×70mmの接触面積を有する重量1.5kg

の滑走子にフィルムサンプルをセットし、80℃のティンフリースチル板上を速度250mm/分で滑走した時の動摩擦係数を測定した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(2) 耐スクラッチ性

東洋精機(株)製の染色堅牢度摩擦試験機にて、フィルムサンプルをセットした荷重400gの摩擦子を、80℃のティンフリースチル板上を100mmの往復距離で30往復/分の条件で1分間摩擦処理した後のフィルム表面の傷を肉眼観察で評価した。

○: 傷がほとんど認められない。

△: 部分的に傷が認められる。

×: 全面に傷が認められる。

△以上は実用性がある。

フロントページの続き

(72)発明者 井坂 勤

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社内

PAT-NO: JP407109363A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07109363 A
TITLE: POLYESTER FILM FOR METAL
LAMINATION, LAMINATED METAL
PLATE AND METALLIC CONTAINER
PUBN-DATE: April 25, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUZE, KATSURO	
NAGANO, HIROMU	
OTA, SABURO	
ISAKA, TSUTOMU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOBO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP05257431
APPL-DATE: October 15, 1993

INT-CL (IPC): C08J005/18 , B32B015/08 ,
C08L067/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a film for metal lamination having excellent scratch resistance and heat-resistance and enabling manufacture of can in a

high productivity, provide a laminated metal plate obtained by laminating the film and provide a metallic container produced by forming the laminated metal plate in the form of a can.

CONSTITUTION: This polyester film for metal lamination is made of a polyester containing 0.3-10wt.% of a thermoplastic resin incompatible with the polyester. The polyester is a polyethylene terephthalate or a copolymer containing ≥ 70 mol% of ethylene terephthalate unit and the content of the cyclic trimer of ethylene terephthalate in the film is ≤ 0.7 wt.%. The laminated metal plate has the above film laminated to at least one surface of a metal plate. The metallic container is produced by forming the laminated metal plate.

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates the laminate metal plate which the polyester system film for a metal lamination used for metallic materials mainly for food containers, such as a soft drink, beer, and canning, and this film laminated, and this laminate metal plate to the metal vessel fabricated in the shape of a can. In more detail, the scratch-proof nature of the film in a can manufacturing process is excellent, and the productivity of canning is good, And it is related with the metal vessel which fabricates the laminate metal plate which the film for a metal lamination in which the elution volume of oligomer from the film by heat-treatment after foodstuffs restoration, such as retorting, was controlled, and this film laminated, and this laminate metal plate in the shape of a can.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally a paint is applied for the corrosion prevention of the inner surface of a metal can, and an outside surface, and heat-curing resin is used as the paint.

[0003]There is a method of using thermoplastics for corrosion prevention. For example, to laminate in the tinfree steel which heated the polyolefin film, or to laminate polypropylene resin is tried. A heat-resistant good polyester system film is laminated in a metal plate, and fabricating a metal can using this laminate metal plate is examined.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since a lot of organic solvents at the time of baking disperse these many of paints are solvent types, and required [prolonged heating of several 150-250 ** minutes in an elevated temperature] for formation of a coat as for the method of painting a thermosetting resin coating material, much of improvement of the simplification of a process, prevention of pollution, etc. is expected. Even if it applies on the above conditions, when a little organic solvents remain in a coat and are filled up with food, an organic solvent shifts into food and has an adverse effect on the taste and smell of food. The low molecular weight material resulting from the imperfection of the additive agent contained in a paint or crosslinking reaction shifts into food, and has the same adverse effect as a residual organic solvent.

[0005]On the other hand, in the method of using a thermoplastic resin film, technical problems, such as simplification of a process and prevention of pollution, are solved among aforementioned problems. However, as a thermoplastic resin film, when polyethylene and the olefine resin film of a polypropylene system are used, for example, the heat resistance of a film may whiten and exfoliate in retorting low. Since an olefine resin film is soft, it has the problem that scratch-proof nature is inferior. When the scratch-proof nature of a film is inferior, a scratch flaw occurs in a film surface in work processes, such as a time of transporting **** of a laminate metal plate, for example by a can manufacturing process, and winding up processing, and there is a problem that commodity value falls. Although the problem of shift into the food of the remains solvent in the above-mentioned thermosetting resin coating material is solved, when additive agents by which it was generated at the time of membrane formation, such as low molecular weight material and a thermostabilizer, shift into food, with an olefine resin film, there is a problem of having an adverse effect on the taste and smell of food. An olefine resin film is inferior to flavor-proof nature, and there is a problem that the aroma component in food adsorbs.

[0006]When a polyester system film is used as a thermoplastic resin film, the above-mentioned problem of a polyolefin resin film is improved, and it is the most desirable method the place which is the former. That is, a polyester system film has good scratch-proof nature compared with an olefine resin film. Since heat resistance is excellent, additive agents, such as a thermostabilizer, are unnecessary, and heat resistance is good, generation of low molecular weight material also has it, and the taste and the stinking thing problem of food by shift of an additive agent and low molecular weight material are substantially improved compared with a polyolefin resin film. [little] However, in addition, the usual polyester film was not enough as the level of scratch-proof nature, and much of the improvement was expected. For this reason, the coating tunic method which forms organic coating which was excellent in lubricity or scratch-proof nature on the surface of the polyester film with a coating method as a method of improving the scratch-proof nature of a polyester film is proposed. Surely, although scratch-proof nature is improved by this coating tunic method, it is necessary to use an organic solvent in a coating process, and when **** of the solvent part remains in a coated layer and is filled up with food, there is a problem that this organic solvent has an adverse effect on the taste and smell of foodstuffs. A low molecule substance is eluted from an organic coating layer, and there is also a problem of having the same adverse effect as a residual organic solvent.

[0007]The purpose of this invention solves many problems of the above-mentioned conventional technology, and Scratch-proof nature, It excels in heat resistance and is in providing the metal vessel which fabricates the laminate metal plate which the film for a metal lamination with good productivity and this film of canning laminated, and this laminate metal plate in the shape of a can.

[0008]

[Means for Solving the Problem]A polyester system film for a metal lamination of this invention becomes polyester from polyester containing 0.3 to 10 % of the weight of thermoplastics of immiscible nature.

[0009]Said polyester system film laminates a laminate metal plate of this invention at least on one side of a metal plate. A metal vessel of this invention fabricates said laminate metal plate.

[0010]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011]polyester used by this invention – polyethylene terephthalate or an ethylene terephthalate constitutional unit – more than 70 mol % – it is preferred that it is an included copolymer. An ethylene terephthalate unit less than [70 mol %], Since a film is extended at the time of processing in a case of heat resistance falling, for example, laminating in metal-can material or width reduction by heat contraction, the formation of wrinkles, etc. happen, Mild-ization of lamination conditions is needed, problems, like the productivity of processing falls, or a raw material cost of polyester becomes high and becomes disadvantageous economically arise, and it is not desirable.

[0012]As a dicarboxylic acid component used for copolymerization other than terephthalic acid, Aromatic dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, and diphenyl dicarboxylic acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as aliphatic dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, decane dicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, and dimer acid, and cyclohexanedicarboxylic acid, etc. can be illustrated. In these copolymerization ingredient, use of aromatic dicarboxylic acid, such as isophthalic acid and naphthalene dicarboxylic acid, is more preferred than a point with few falls of flavor-proof nature.

[0013]As a glycol component used for copolymerization other than ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a propanediol, Aromatic diol, such as alicyclic diol, such as aliphatic series diol, such as butanediol, hexanediol, dodecane methyleneglycol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, and an ethyleneoxide adduct of a bisphenol derivative, can be illustrated.

[0014]As for polyester, in this invention, it is preferred that limiting viscosity is 0.5 or more things.

[0015]As immiscible thermoplastics, polyolefin system resin, polystyrene system resin, poly acrylic resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, polysulfone acid system resin, all the aromatic polyester system resin, etc. are mentioned to polyester used by this invention. These thermoplastics may be used independently and may use two or more sorts together.

[0016]In this invention, although an addition to polyester of the above-mentioned thermoplastics is 0.3 to 10 % of the weight, 0.5 to 5 % of the weight is preferred. In less than 0.3 % of the weight, an improved effect of the slide nature of a film in an elevated temperature and metal is small, and the improvement effect of scratch-proof nature is not revealed. Conversely, if 5 % of the weight is exceeded, an improved effect of the slide nature of a film in an elevated temperature and metal will be saturated, and the film production nature of a film will fall. By making an addition to polyester of thermoplastics into 0.3 to 10 % of the weight, a dynamic friction coefficient of a film in 80 °C and metal becomes 0.45 or less, and scratch-proof nature serves as a practical use level.

[0017]Addition to a polyester film of the above-mentioned thermoplastics may be performed by a manufacturing process of polyester, and polyester resin and the above-mentioned thermoplastics may be performed by a melt kneading method. It may carry out by adding a masterbatch containing the above-mentioned high-concentration thermoplastics at the time of manufacture of a polyester film. By such a method, a polyester system film for a metal lamination of this invention can be obtained.

[0018]In a polyester system film of this invention, it is also preferred to use together the above-mentioned thermoplastics, and inorganic particles and crosslinked polymer particles. In this case, generally an addition of inorganic particles or crosslinked polymer particles is 0.05 to 2 % of the weight.

[0019]An antioxidant, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, paints, a spray for preventing static electricity, lubricant, a nucleus agent, etc. can also be blended with polyester if needed.

[0020]As for a polyester system film of this invention, it is preferred that content of ethylene terephthalate cyclic trimers in a film is 0.7 or less % of the weight. As for this content, 0.6 or less % of the weight is more preferred, and especially its 0.5 or less % of the weight is preferred. If content of ethylene terephthalate cyclic trimers exceeds 0.7 % of the weight, Elution of oligomer increases from a film by heat-treatment after food restoration of retorting etc., and in the case of a can internal laminate film, since oligomer shifts to food and it has an adverse effect to a taste of foodstuffs, it is not desirable. In the case of a can outside surface laminate film, since oligomer deposits in a film surface and a fine sight of appearance is spoiled, it is not desirable. Oligomer here uses ethylene terephthalate cyclic trimers as the main ingredients.

[0021]In this invention, polyester can be manufactured by a publicly known method. That is, in order to raise an ester interchange method, a direct polymerization method, or a molecular weight, it can manufacture by a solid-state-polymerization method etc. A solid-state-polymerization method is a desirable method among these in a meaning which makes content of ethylene terephthalate cyclic trimers low.

[0022]In this invention, a method of carrying out content of ethylene terephthalate cyclic trimers to 0.7 or less % of the weight does not have restriction in particular, It may attain by carrying out extraction removal of the ethylene terephthalate cyclic trimers by water or an organic solvent from a film after film production, and polyester with little ethylene terephthalate cyclic-trimers content may be attained by using a raw material. It is economical to adopt a latter method and it is recommended. Restriction does not have a method of manufacturing a polyester raw material with few ethylene terephthalate cyclic trimers in any way, either, and a method etc. which combined a heating under reduced pressure approach, a solid-state-polymerization method, extraction methods by water or an organic solvent, and these methods can be mentioned. After reducing the amount of ethylene terephthalate cyclic trimers especially by a solid-state-polymerization method, a method of carrying out the amount reduction of these cyclic trimers further by water extraction, There is little ethylene terephthalate cyclic-trimers content in raw material polyester, and since a generated amount of ethylene terephthalate cyclic trimers in a film production process is stopped, it is the most desirable method.

[0023]A polyester film of this invention may be an unstretched film, or may be an oriented film. In the case of an oriented film, any of 1 axis extension and biaxial extension may be sufficient, but especially a biaxial oriented film is more preferred than isotropy. A manufacturing method of this film does not receive restriction at all, either. For example, in the case of an oriented film, any method of a T-die method and the CHUBURA method is applicable. This polyester film may be a monolayer or may be a double layer.

[0024]A laminate metal plate of this invention can be obtained by laminating the above-mentioned polyester system film to one side or both sides of a metal plate. Limitation in particular does not have a method of

laminating a metal plate of the above-mentioned polyester film, for example, it can adopt the dry laminate method, the thermal laminating method, etc. As an example of an adhesives layer, these various modified resin, such as an epoxy resin, polyurethane system resin, polyester system resin, polyester polyurethane system resin, and isocyanate system resin, can be mentioned. A multilayer film which laminated a polyester resin layer of a low melting point in the upper layer of a polyester film is manufactured by a co-extrusion method, and a method of carrying out a thermal lamination by energizing heating of a metal plate is recommended. After laminating an adhesives layer to a polyester film, in a metal plate and a method of laminating, it forms on an adhesives layered film by a partial hardened state, and a method it is made to stiffen thoroughly in the state where it laminated in a metal plate is recommended. As a curing method, a method by heat, light, an electron beam, etc. is recommended. the double-sided lamination of the case of a double-sided lamination may be carried out simultaneously -- it carries out, and it may come out one by one and may laminate.

[0025]A metal vessel of this invention can be obtained by fabricating the above-mentioned laminate metal plate. although a molding method to a metal vessel of a laminate metal plate does not receive restriction at all, either -- a top-and-bottom lid -- ***** -- especially using as what is called a piece can filled up with contents is recommended.

[0026]

[Example]Next, an example is given and this invention is explained more concretely.

[0027]The measuring method used in the example is as follows.

[0028](1) The film sample was set to the take-off run child with a weight of 1.5 kg who has a touch area with an elevated-temperature coefficient of friction of 50 mm x 70 mm, and the dynamic friction coefficient when it glided over an 80 ** chromium-plated-tin-free-steel board by a part for 250-mm/in speed was measured.

[0029](2) With the colorfastness frictional testing machine of Make [machine / scratch-proof nature Oriental energy]. Macro-scopic observation estimated the crack of the film surface after acting the friction treatment of the 80 ** chromium-plated-tin-free-steel board as a friction child of 400 g of load which set the film sample for 1 minute on condition of for 30 round-trip/in a both-way distance of 100 mm.

O : a crack is hardly accepted.

** : A crack is accepted selectively.

x : A crack is found in the whole surface.

More than ** is practical.

[0030](3) Dissolve the assay polyester film of the ethylene terephthalate cyclic trimers in a polyester film in hexafluoro alcohol / chloroform = 2 / 3 (V/V), settle polyester with methanol, and a ** exception carries out a sediment. Filtrate is evaporated to dryness and this evaporation-to-dryness thing is dissolved in dimethylformamide. Under [a fixed quantity / amount / of ethylene terephthalate cyclic trimers / it develops this solution with a liquid chromatography method and].

[0031]

(4) Retort the metal plate laminate film of 10 cm of oligomer elution volume angle of a metal plate laminate

film for 30 minutes at 120 °C with 500-cc distilled water. The state of air-drying and a film surface was observed for the metal plate laminate film after processing with the magnifying glass, and the existence of oligomer elution was judged.

[0032][Example 1] 0.1 % of the weight of silica condensation type [with a mean particle diameter of 1.5 micrometers] and the low-oligomerized limiting viscosity with an extraction method including 1 % of the weight of polystyrene resin by 0.70. Ethylene terephthalate cyclic-trimers content 0.33% of the weight of polyethylene terephthalate 97 weight section, After using a mixture with polyethylene terephthalate polytetramethylene glycol ether block copolymer 3 weight section as a melt extruding formless sheet by a T-die method, it extended 3.5 times in a longitudinal direction and a transverse direction at 90 °C to the lengthwise direction, heat setting was carried out at 200 °C, and the 12-micrometer-thick film was obtained. One side of this polyester film was 4g/m²-coated with adhesives (mixture of the polyurethane adhesive by an Oriental ink company "ADOKOTO", and a hardening agent) by solid content conversion, and it dried, it aged at 40 °C for 24 hours, and the film for a lamination was obtained.

[0033]The obtained film for a lamination was laminated by the thermal laminating method to both sides of the cold stretch steel plate which carried out degreasing treatment, and double-sided laminated steel was obtained.

[0034]The characteristic of the film for a lamination and laminated steel which were obtained is shown in Table 1.

[0035]The film and laminated steel which were obtained by this example have the good slide nature of the film in an elevated temperature, and metal, and scratch-proof nature is excellent.

And there were also few elution volumes of oligomer and they were high quality as the film for a metal lamination, and laminated steel.

[0036]When canning was carried out as a three piece can, using the film obtained by this example as a boiler barrel inner surface, the inner surface of a base lid, and an object for outside surfaces, canning was able to be carried out at high speed, without a scratch flaw going into the surface of this film in a canning process. Although retorted by filling up this shaping can with coffee, there was no shift into the coffee of oligomer from a film or an organic solvent, there was no change of the taste, and commodity value was high. Even if retorted, the deposit of oligomer was not observed in a base lid outside surface.

[0037][Comparative example 1] The film for a lamination and laminated steel were obtained by the same method as Example 1 except not having used polystyrene resin in Example 1. The characteristic of the film for these laminations and laminated steel is shown in Table 1.

[0038]The film and laminated steel which were obtained by this comparative example have the bad slide nature of the film in an elevated temperature, and metal, and are inferior to scratch-proof nature in it. It was low quality as the film for a metal lamination, and laminated steel.

[0039]Although canning was carried out as a three piece can like Example 1 using the film obtained by this

comparative example, the scratch flaw went into the surface of this film in the canning process, and only the low thing of commodity value was obtained.

[0040][Comparative example 2] Although the film was produced by the same method as Example 1 except having made the addition of polystyrene resin into 15 % of the weight in Example 1, there are many fractures of the film at the time of film production, and there was a problem practically.

[0041][Comparative example 3] The limiting viscosity manufactured by the melt polymerization method including 0.1 % of the weight of silica condensation type [with a mean particle diameter of 1.5 micrometers] by 0.65. Except that ethylene terephthalate cyclic-trimers content used 1.0% of the weight of polyethylene terephthalate, the film for a lamination and laminated steel were obtained by the same method as Example 1. The characteristic of the film for these laminations and laminated steel is shown in Table 1.

[0042]The film and laminated steel which were obtained by this comparative example had the bad slide nature of the film in an elevated temperature, and metal, it was inferior to scratch-proof nature, and an oligomer content is high, and there were many oligomer elution volumes, and they were low quality as the film for a metal lamination, and laminated steel.

[0043]Although canning was carried out as a three piece can like Example 1 using the film obtained by this comparative example and it was filled up with coffee, the scratch flaw went into the surface of this film by the can manufacturing process, and the base lid outside surface had an oligomer deposit by retorting, and commodity value was low.

[0044][Example 2] The film for a lamination and laminated steel were obtained by the same method as Example 1 except having used 0.3 % of the weight of silica condensation type [with a mean particle diameter of 1.5 micrometers], and polyethylene ethylene terephthalate containing 1.0 % of the weight of low density polyethylene as an inorganic particle. The characteristic of the film for these laminations and laminated steel is shown in Table 1.

[0045]The film and laminated steel which were obtained by this example have the good slide nature of the film in an elevated temperature, and metal, and scratch-proof nature is also excellent.

And the oligomer elution volume was also high quality as a film for a metal lamination few.

[0046]Although canning was carried out as a three piece can like Example 1 using the film obtained by this example and it was filled up with coffee, commodity value was high like Example 1.

[0047][Comparative example 4] The film for a lamination and laminated steel were obtained by the same method as the comparative example 3 except having changed to silica condensation type [with a mean particle diameter of 1.5 micrometers], and having used 0.2 % of the weight of low density polyethylene. The characteristic of the film for these laminations and laminated steel is shown in Table 1.

[0048]The film and laminated steel which were obtained by this comparative example were a thing of low quality like the film of the comparative example 3.

[0049]Although canning was carried out as a three piece can and it was filled up with coffee, commodity value was low like the comparative example 3.

[0050][Example 3] 0.25 % of the weight of silica condensation type [with a mean particle diameter of 2.4 micrometers] and the limiting viscosity manufactured by the solid-state-polymerization method including 1.5 % of the weight of 6 nylon by 0.75. Except that ethylene terephthalate cyclic-trimers content used 0.4% of the weight of polyethylene terephthalate, the film for a lamination and laminated steel were obtained by the same method as Example 1. The characteristic of the film for these laminations and laminated steel is shown in Table 1.

[0051]The film and laminated steel which were obtained by this example were quality like Example 1. Although canning was carried out as a three piece can and it was filled up with coffee, commodity value was high like Example 1.

[0052]

[Effect of the Invention]The polyester system film for a metal lamination of this invention is excellent in the slide nature of the film in an elevated temperature, and metal, as mentioned above.

Since the scratch-proof nature of the film surface in a can manufacturing process is good, and canning is made at high speed and elution of oligomer from the film for a lamination is controlled also in heat-treatment after foodstuffs restoration, such as retorting, The fall of the surface appearance by shift into the foodstuffs of oligomer and deposit of oligomer to a film surface does not take place.

Therefore, the film of this invention is very useful as a film for a lamination of a metal plate.

[0053]

[Table 1]

	フイルム特性			ラミネート鋼板特性
	高温摩擦係数	耐スクラッチ性	エチレンテレフタレート環状三量体含有量(重量%)	オリゴマー溶出
実施例1	0.31	○	0.41	無
実施例2	0.28	○	0.39	無
実施例3	0.32	○	0.52	無
比較例1	0.65	×	0.40	無
比較例3	0.65	×	1.0	有
比較例4	0.62	×	1.0	有

[Translation done.]